

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

①

(11)Publication number : 2000-159883

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl. C08G 65/332
C04B 24/26
C07C 67/08
C07C 69/54
// C04B103:40

(21)Application number : 11-269437

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1999

(72)Inventor : HIRATA ~~TAKEHI~~ TSUYOSHI
YUASA TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 10268123 Priority date : 22.09.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF STARTING MONOMER FOR CEMENT DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a starting monomer for a cement dispersing agent by esterifying an alkoxypolyalkylene glycol with (meth)acrylic acid in the presence of an at most specified amount of an acid catalyst in a dehydrating solvent.

SOLUTION: An alkoxypolyalkylene glycol represented by the formula: $R1O(R2O)_nH$ and (meth)acrylic acid in a molar ratio of 1/(1-30) and at most 0.4 milliequivalent/g of an acid catalyst such as p-toluenesulfonic acid are added to a dehydrating solvent such as cyclohexane, and the resultant mixture is reacted at 30-140° C to a degree of esterification of 70-100% to obtain an alkoxypolyalkylene glycol mono(meth)acrylate monomer. This monomer (5-98 wt.%), 95-2 wt.% (meth)acrylic acid monomer, and 0-50 wt.% other copolymerizable monomers such as maleic acid are polymerized in the presence of a polymerization initiator to obtain a polycarboxylic acid type copolymer. In the formula, R1 is a 1-30C hydrocarbon group; R2O is a 2-18C oxyalkylene group; and n is 1-300.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3568430

[Date of registration] 25.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

文献2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159883

(P2000-159883A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 65/332		C 0 8 G 65/332	
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F
C 0 7 C 67/08		C 0 7 C 67/08	
69/54		69/54	Z
// C 0 4 B 103:40			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平11-269437	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成11年9月22日 (1999.9.22)	(72) 発明者	枚田 健 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平10-268123	(72) 発明者	湯浅 務 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平成10年9月22日 (1998.9.22)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤用の原料単量体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸触媒によるエステル化反応でのジ (メタ) アクリル酸エステルの形成を抑制して、優れたセメント分散能を有するセメント分散剤用の原料単量体として使用されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸触媒の存在下、脱水溶剤中で R¹ O (R² O)。H で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化反応を行うことからなり、該酸触媒の使用量がアルコキシポリアルキレングリコール及び (メタ) アクリル酸の合計仕込量に対して 0.4 ミリ当量/g 以下である、セメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸系単量体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸触媒の存在下、脱水溶剤中で式(1)

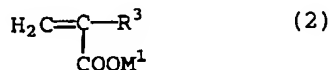
$$R^1-O(R^2-O)_n-H \quad (1)$$

(ただし、 R^1 は炭素原子数1~30の炭化水素基を表わし、 R^2 は炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2 の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2 が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2 の繰り返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、ならびにnはオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、1~300の数である)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応を行うことから、かつ酸触媒の使用量がアルコキシポリアルキレングリコール及び(メタ)アクリル酸の合計仕込量に対して0.4ミリ当量/g以下である、セメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体の製造方法。

【請求項2】 該エステル化反応におけるエステル化率が70~100%である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の製造方法によってセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)を得、該アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)5~98重量%、下記式(2)

【化1】



(ただし、 R^3 は水素もしくはメチル基を表わし、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示される(メタ)アクリル酸系単量体(b)95~2重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(c)0~50重量%(但し、(a)、(b)および(c)の合計は100重量%)を共重合することを特徴とする、セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法。

【請求項4】 p及びqが下記式

$$40 \leq [(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$$

を満足する条件下で、前記式(1)で示されるポリアルキレングリコールp重量部と前記(メタ)アクリル酸q重量部とを請求項1または2に記載の方法によりエステル化反応して得られた反応混合物を共重合することを特徴とする、セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セメント分散剤用の原料単量体の製造方法および当該単量体を用いてなるセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法

に関するものである。さらに詳しくは、セメント分散性能を低下させる副生成物としてのジエステルの形成を抑えるセメント分散剤用の原料単量体として使用されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸(以下、単に「エステル化物」ともいう)の製造方法および当該単量体を用いてなるセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその耐久性と施工性を向上させることが強く求められており、このような要求を満たすセメント組成物さらにはこの品質及び性能に多大な影響を与えるセメント分散剤の開発が盛んに行われている。

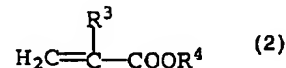
【0003】 これらのうち、特開平9-328,346号公報では、一般式(1)



(ただし、式中、 R^1 は炭素原子数1~22のアルキル基、 R^2 は炭素原子数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~100の数を表わす。)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと、一般式(2)

【0004】

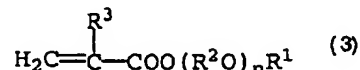
【化2】



【0005】 (ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表わし、また R^4 は炭素原子数1~22のアルキル基または炭素原子数3~12のシクロアルキル基を表わす。)で示される(メタ)アクリル酸エステルとを、塩基性触媒の存在下にエステル交換反応に供して得られる一般式(3)

【0006】

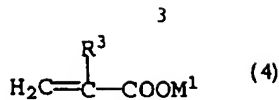
【化3】



【0007】 (ただし、式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は前記のとおりであり、またnはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~100の数を表わす。)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(a)5~95重量%、一般式(4)

【0008】

【化4】



【0009】（ただし、式中、 R^3 は前記のとおりであり、また M^1 は水素原子、一価金属原子、二価金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。）で示される（メタ）アクリル酸（塩）単量体（b）95～5重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な単量体（c）0～50重量%（ただし、（a）、（b）および（c）の合計は100重量%である。）を用いて導かれた重合体（A）および／または該重合体（A）をさらにアルカリ性物質で中和して得られた重合体塩（B）を含むセメント分散剤が開示されている。この際、上記公報には、エステル化反応を酸触媒存在下で行うと、塩基性触媒に比べて、減水性能が悪い上、酸触媒によるエステル化反応ではアルコキシポリアルキレングリコールのエーテル開裂により両末端に水酸基を持つ（ポリ）アルキレングリコールが副生し、これが（メタ）アクリル酸とのエステル化反応で二官能のジ（メタ）アクリル酸エステル系単量体が形成され、さらにこれが次工程の重合反応で架橋剤として作用し、セメント分散性能やスランプ保持性能の乏しい高分子量架橋ポリマーが生成してしまう旨が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、酸触媒下でのエステル化反応におけるジエステルの形成を抑制することにより、優れたセメント分散能及びスランプ保持性能を有するセメント分散剤用の原料単量体として使用されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体の製造方法を提供することである。

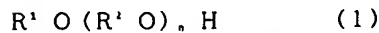
【0011】また、本発明の目的は、酸触媒下でのエステル化反応におけるジエステルの形成を抑制することにより、優れたセメント分散能及びスランプ保持性能を有するセメント分散剤用の原料単量体として使用されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体を用いてなるセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、アルコキシポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応を特定量の酸触媒の存在下でかつ脱水溶剤を用いて行うことによって、エステル化反応中のジエステルの形成を効率よく抑制することができ、これによりアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸を原料として製造されるポリカルボン酸系共重合体を用いてなるセメント分散剤はセメント分散能に優れていることを見出した。この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、上記諸目的は、下記（1）～（4）により達成されるものである。

【0014】（1） 酸触媒の存在下、脱水溶剤中で式（1）



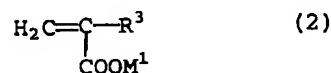
（ただし、 R^1 は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、 R^2-O は炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表わし、この際、各 R^2-O の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および R^2-O が2種以上の混合物の形態である場合には各 R^2-O の繰り返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよく、ならびにnはオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、1～300の数である）で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応を行うことからなり、かつ該酸触媒の使用量がアルコキシポリアルキレングリコール及び（メタ）アクリル酸の合計仕込量に対して0.4ミリ当量/g以下である、セメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体の製造方法。

【0015】（2） 前記エステル化反応におけるエステル化率が70～100%である、上記（1）の製造方法。

【0016】（3） 上記（1）または（2）に記載の製造方法によってセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体（a）を得、該アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体（a）5～98重量%、下記式（2）

【0017】

【化5】



【0018】（ただし、 R^3 は水素もしくはメチル基を表わし、 M^1 は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。）で示される（メタ）アクリル酸系単量体（b）95～2重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体（c）0～50重量%（但し、（a）、（b）および（c）の合計は100重量%）を共重合することを特徴とする、セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法。

【0019】（4） p及びqが下記式

$$40 \leq [(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$$

を満足する条件下で、式（1）で示されるポリアルキレングリコールp重量部と（メタ）アクリル酸q重量部とを上記（1）または（2）に記載の方法によりエステル化反応して得られた反応混合物を共重合することを特徴とする、セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明のセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体の製造方法は、酸触媒の存在下、脱水溶剤中で式（1）のアルコキシポリアルキレングリコール（以下、単に「アルコキシポリアルキレングリコール」ともいう）と（メタ）アクリル酸とのエステル化反応を行う際の酸触媒の使用量をアルコキシポリアルキレングリコール及び（メタ）アクリル酸の合計仕込量に対して0.4ミリ当量/g以下とすることを特徴とするものである。

【0021】以下、本発明のセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体の製造方法を詳しく説明する。

【0022】本発明のエステル化反応の一実施態様を以下に簡単に記載する。まず、反応槽に、原料としてのアルコキシポリアルキレングリコール及び（メタ）アクリル酸、脱水溶剤、酸触媒及び重合禁止剤を仕込み、混合物を一定温度で所定のエステル化率になるまで、エステル化反応を行う。

【0023】本発明の製造方法において原料として使用されるアルコキシポリアルキレングリコールは、式（1）で示される化合物である。

【0024】



上記式（1）において、 R^1 は、炭素原子数1～30、好ましくは1～18の炭化水素基を表わし、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ウンデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基などのアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基、ノニルフェニル基などのアルキルフェニル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；アルケニル基；アルキニル基などが挙げられる。これらのうち、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びフェニル基が好ましい。また、 $R^1 O$ は、炭素原子数2～18、好ましくは2～8の直鎖若しくは枝分かれ鎖のオキシアルキレン基を表わし、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、及びオキシステレン基などが挙げられ、これらのうち、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基であることが好ましい。この際、各 $R^1 O$ の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、および $R^1 O$ が2種以上の混合物の形態である場合には、各 $R^1 O$ の繰り返し単位はブロック状に付加していてもあるいはランダム状に付加していてもよい。さらに、 n は $R^1 O$ （オキシアル

キレン基）の繰り返し単位の平均付加モル数を表わし、1～300、好ましくは5～200、より好ましくは8～150の数である。

【0025】本発明の製造方法にあつては、式（1）で示されるアルコキシポリアルキレングリコールは、1種のみを単独で使用してあるいは2種以上の混合物の形態で使用してもよい。また、式（1）で示されるアルコキシポリアルキレングリコールが2種以上の混合物の形態で使用される際の使用形態は、特に制限されるものではなく、 R^1 、 $R^2 O$ または n の少なくともいずれか1つが異なる2種以上の混合物での使用形態であればよいが、好ましくは、① R^1 がメチル基とブチル基の2種で構成されている場合、② $R^1 O$ がオキシエチレン基とオキシプロピレン基の2種で構成されている場合、③ n が1～10のものと11～100のものの2種で構成されている場合、および①～③を適宜組み合わせたもの等が挙げられる。

【0026】本発明の製造方法において、（メタ）アクリル酸の使用量は、アルコキシポリアルキレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化反応が効率良く進行する範囲であれば特に制限されないが、通常、アルコキシポリアルキレングリコールの仕込み量に対して過剰であることが好ましい。具体的には、（メタ）アクリル酸の使用量は、通常、アルコキシポリアルキレングリコール1モルに対して、1.0～30モル、好ましくは1.2～10モルである。（メタ）アクリル酸の使用量が1.0モル未満であると、エステル化反応が円滑に進行せず、目的とするアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸の収率が不十分であり、逆に30モルを超えると、添加に見合う収率の向上が認められず、不経済であり、やはり好ましくない。

【0027】本発明の製造方法において使用される酸触媒としては、例えば、硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸水和物、キシレンスルホン酸、キシレンスルホン酸水和物、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸水和物、トリフルオロメタンスルホン酸、「Nafion」レジン、「Amberlyst 15」レジン、リンタングステン酸、リンタングステン酸水和物及び塩酸などが挙げられ、これらのうち、硫酸、パラトルエンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸水和物及びメタンスルホン酸が好ましく使用され、アルコキシポリアルキレングリコールの切断しにくさを考慮すると、より好ましくは、パラトルエンスルホン酸及びパラトルエンスルホン酸水和物である。

【0028】本発明の製造方法において、酸触媒の使用量は、0.4ミリ当量/g以下であり、0.36～0.01ミリ当量/g、より好ましくは0.32～0.05ミリ当量/gの範囲内であることが好ましい。この際、酸触媒の使用量が0.4ミリ当量/gを超えると、形成

されるジエステルの量が増加し、これにより本発明により得られるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸を原料として製造されるセメント分散剤のセメント分散能が低下する。なお、本明細書における「ミリ当量/g」とは、酸触媒のH⁺の当量数(ミリ当量)を、アルコキシポリアルキレングリコール及び*

* (メタ)アクリル酸の合計仕込重量(g)で割った値を意味し、より具体的には下記数式1によって算出される値である。

{0029}

{数1}

酸触媒の使用量(ミリ当量/g) -

酸触媒のH⁺の当量数(ミリ当量)

アルコキシポリアルキレングリコールの仕込重量(g) + (メタ)アクリル酸の仕込重量(g)

{0030} 本発明の製造方法において、酸触媒の添加は、一括、連続、または順次行ってもよいが、作業性の面から、反応槽中に原料と共に一括で仕込むのが好ましい。

{0031} 本明細書において、「脱水溶剤」ということばは、好ましくは150℃以下の共沸温度で、水と共沸する溶剤を意味する。本発明の製造方法で使用する脱水溶剤の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジオキサン、ペンタン、クロロベンゼン、ヘプタン、ヘキサン及びイソプロピルエーテルなどが挙げられ、これらのうち、シクロヘキサン、トルエン、ペンゼン、ヘプタン、ヘキサン、イソプロピルエーテル及びジオキサンが好ましく使用される。本発明において、脱水溶剤を用いずに無溶媒下でエステル化反応を行う場合には、生成する水を除去するために反応液に空気等を用いたバブリング処理を行うが、無溶媒では加熱源から直接原料が加熱されるため、おそらくアルコキシポリアルキレングリコールの切断が起こってジエステルが生成し、これにより、セメント分散能が低下してしまうため、本発明では、脱水溶剤を使用することが必須である。

{0032} 本発明の製造方法において、脱水溶剤は、反応系外に水と共沸させ、水を除去しながら環流させることが望ましい。この際、脱水溶剤の使用量は、原料としてのアルコキシポリアルキレングリコール及び(メタ)アクリル酸の合計仕込重量に対して、1~100重量%、好ましくは2~50重量%の範囲内である。脱水溶*

※ 剤の使用量が1重量%未満であると、エステル化反応中に生成する水を共沸により反応系外に十分除去できず、エステル化の平衡反応が進行しにくくなるため、好ましくなく、脱水溶剤の使用量が100重量%を超えると、過剰に添加することに見合う効果が得られず、また、反応温度を一定に維持するために多くの熱量が必要となり、経済的な観点から好ましくない。

{0033} 本発明の製造方法によるエステル化反応におけるエステル化率は、70%~100%、より好ましくは70%~99%、最も好ましくは80%~98%であることが好ましい。エステル化率が70%未満であると、製造されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸の収率が不十分であり、これを原料として得られるセメント分散剤のセメント分散能が低下する。

{0034} なお、本明細書において使用される「エステル化率」は、エステル化の出発材料であるアルコキシポリアルキレングリコールの仕込み時及びエステル化反応終了時の量を下記表1に示される測定条件で液体クロマトグラフィー(LC)によってLCの面積として測定して、アルコキシポリアルキレングリコールの減少量を求め、さらにこの減少量を仕込み時のアルコキシポリアルキレングリコールの量で割ることによって算出された値(%)とし、より具体的には、下記式により求められた値を意味する。

{0035}

{表1}

<ジエステルの測定条件>

解析装置	ウォーターズ(Waters) 製 ミレニウム(Millennium) クロマトグラフィーマネージャー
検出器	ウォーターズ(Waters) 製、410 RI 検出器
使用カラム	GLサイエンス製、イナートシルODS-2 3本
カラム温度	40℃
溶離液	水8946g、アセトニトリル6000g、および酢酸54gを混合して、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH4.0に調整することによって、調製した。
流速	0.6ml/分

{0036}

50 {数2}

エステル化率(%) =

$$\frac{[(\text{仕込み時のアルコキシポリアルキレングリコールのLCの測定面積}) - (\text{エステル化反応終了時のアルコキシポリアルキレングリコールのLCの測定面積})]}{(\text{仕込み時のアルコキシポリアルキレングリコールのLCの測定面積})} \times 100$$

【0037】本発明の製造方法による反応系に添加される重合禁止剤は、原料としてのアルコキシポリアルキレングリコール、(メタ)アクリル酸、生成物としてのアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸またはこれらの混合物の重合を防止する目的で、反応系に添加される。本発明において使用できる重合禁止剤としては、公知の重合禁止剤が使用でき特に制限されないが、フェノチアジン、トリ-p-ニトロフェニルメチル、ジ-p-フルオロフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジル、N-(3-N-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ベンゾキノ、ハイドロキノ、メトキノ、ブチルカテコール、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、ケペロン及び塩化銅(II)などが挙げられ、これらのうち、フェノチアジン、ハイドロキノ及びメトキノが好ましく使用される。

【0038】本発明の製造方法において、エステル化反応の反応形態は、回分または連続いずれによっても行ないうるが、回分式で行うことが好ましい。

【0039】また、エステル化反応における反応条件は、エステル化反応が円滑に進行する条件であればよいが、例えば、反応温度が30～140℃、好ましくは60～130℃、より好ましくは90～125℃、最も好ましくは100～120℃である。反応温度が30℃未満では、エステル化反応が進行しづらく、また、脱水溶剤の環流が遅くて脱水に時間がかかるため、好ましくなく、逆に、140℃を超えると、アルコキシポリアルキレングリコールの切断によって過大量のジエステルが生成して、セメント分散性能が低下するため、やはり好ましくない。また、反応時間は、上記したようにエステル化率が少なくとも70%、好ましくは少なくとも80%に達するまでであるが、通常、1～50時間、3～40時間である。さらに、本発明によるエステル化反応は、常圧下または減圧下いずれで行ってもよいが、設備面から、常圧下で行うことが望ましい。

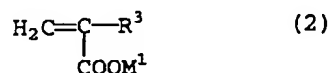
【0040】なお、本発明では、単に、スルホン酸基を有する芳香族炭化水素の水和物(上記酸触媒の1種)の存在下で、上記式(1)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応を行うことによって、セメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体を製造する方法によっても、上記と同様の作用効果を奏することができ、後述するセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法の原料単量体として好適に使用することができる。

【0041】本発明によって製造されるセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体は、例えば、特公昭59-18,338号公報、特開平9-86,990号公報や特開平9-286,645号公報に記載の方法などの公知の方法と同様にして、(メタ)アクリル酸(塩)、および必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体と共に重合反応に供されることによって、セメント分散能に優れたセメント分散剤とすることができる。

【0042】次に、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法は、上記本発明の製造方法によってセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)を得、該アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)5～98重量%、下記式(2)

【0043】

【化6】



【0044】(ただし、R³は水素もしくはメチル基を表わし、M¹は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)で示される(メタ)アクリル酸系単量体(b)95～2重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(c)0～50重量%(但し、(a)、(b)および(c)の合計は100重量%)を共重合することを特徴とするものである。

【0045】ここで、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)は、上記本発明のセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体の製造方法によって得られるものと同様に定義される。

【0046】上記本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体(その塩を含む;以下、同様)の製造方法は、セメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体を単量体成分として、重合反応を行うことにより、所期の用途に応じた、本発明の重合体を得ることができるものであれば、特に制限されるものではなく、所期の用途に応じて重合されてなるものが含まれると解されるべきである。例えば、特公昭59-18338号公報、特開平9-86990号公報や特開平9-286645号公報に記載の方法などの公知の方法と同様にして、(メタ)アクリル酸

(塩)、および必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体と共に重合反応に供されることによって、セメント分散能に優れたセメント分散剤とすることができるが、これらに限定されるものではなく、本発明の重合体の詳細な説明において例示したそれぞれの公報に記載の重合方法が適用できることはもちろんのこと、これら以外にも従来既知の各種重合方法を適用できることはいまでもない。また、上記方法のほか、炭酸カルシウム、カーボンブラック、インクなどの顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、CWM用分散剤、増粘剤等への利用が可能である。例えば、特願平9-211968号、特願平10-10047号などに記載の重合体において、本発明によるエステル化合物を用いることにより得られる重合体の製造方法等が例示でき、これらはみな本発明の範囲に含まれるものである。

【0047】より具体的には、例えば、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法では、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体を、(メタ)アクリル酸(塩)単量体および必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体とともに重合反応する。

【0048】ここで、所望のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を得るには、重合開始剤を用いてアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体成分等を共重合させれば良い。共重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。

【0049】溶媒中での重合は、回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；等が挙げられる。原料のエステル化合物の単量体成分および得られる共重合体の溶解性ならびに該共重合体の使用時の便からは、水および炭素原子数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素原子数1~4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が特に有効である。

【0050】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウムまたはアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩等の促進剤を併用することもできる。また、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメン

ヒスイソブチロニトリル等の芳香族アゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0~120℃の範囲内で行なわれる。

【0051】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド；クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50~200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0052】また、得られる重合体の分子量調節のために、チオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式 $\text{HS}-\text{R}^1-\text{Eg}$ （ただし、式中 R^1 は炭素原子数1~2のアルキル基を表わし、Eは-OH、-COOM²、-COOR³または-SO₂、M²基を表わし、M²は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わし、R³は炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、gは1~2の整数を表わす。）で表わされ、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0053】このようにして得られた重合体は、そのままセメント分散剤等の各種用途の主成分として用いられるが、必要に応じて、さらにアルカリ性物質で中和して得られる重合体塩をセメント分散剤等の各種用途の主成分として用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属および二価金属の水酸化物、塩化物および炭素塩等の無機物；アンモニア；有機アミン等が好ましいものとして挙げられる。

【0054】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法において、使用することのできるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体成分は、1種単独で用いても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。特に、2種以上を混合して使用する場合には、使用用途に応じた特性(機能・性能等)を発現させることができるように、発現特性の異なる種類を適当に組み合わせて用いることが望ましく、以下の2種の組み合わせが有利である。

【0055】すなわち、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体において、式(1)における平均付加モル数nが1~97、好ましくは1~10の整数である第1のエステル化合物(a¹)

13

と、式(1)における平均付加モル数 n が4~100、好ましくは11~100の整数である第2のエステル化物(a^2)との混合物(ただし、第2のエステル化物(a^2)の平均付加モル数の方が第1のエステル化物(a^1)の平均付加モル数よりも3以上大きいものとする)の組み合わせが有利である。

【0056】このような第1のエステル化物(a^1)と第2のエステル化物(a^2)との混合物を製造する方法は、当該エステル化物の製造方法で説明した通りであり、これらの第1および第2のエステル化物(a^1)および(a^2)を別々にエステル化反応により製造してもよいし、それぞれ相当するアルコールの混合物と、(メタ)アクリル酸とのエステル化反応により製造してもよく、特に後者の方法は工業的に安価の製造方法を提供できる。

【0057】この場合、第1のエステル化物(a^1)と第2のエステル化物(a^2)との重量比は5:95~95:5、好ましくは10:90~90:10である。

【0058】第1のエステル化物(a^1)としては、例えば、メトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が例示される。第1のエステル化物(a^1)は、その側鎖の短鎖アルコールに疎水性を有することが重要である。

【0059】また、共重合のし易さの面からは、側鎖はエチレングリコール単位が多く含まれているのが好ましい。したがって、(a^1)としては、平均付加モル数が1~97、好ましくは1~10の(アルコキシ)(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

14

【0060】第2のエステル化物(a^2)としては、例えば、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが例示される。

【0061】高い減水性を得るためには、第2のエステル化物(a^2)の平均付加モル数が4~100のアルコール鎖による立体反発と親水性でセメント粒子を分散させることが重要である。そのためには、ポリアルキレングリコール鎖にはオキシエチレン基が多く導入されることが好ましく、ポリエチレングリコール鎖が最も好ましい。よって、第2のエステル化物(a^2)のアルキレングリコール鎖の平均付加モル数 n は、4~100、好ましくは11~100である。

【0062】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法において、使用することのできる、上記(メタ)アクリル酸(塩)単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸ならびにこれらの酸の一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0063】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法において、使用することのできるエステル化物単量体および(メタ)アクリル酸(塩)単量体の単量体成分と共重合可能な単量体の例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類；これらのジカルボン酸類と $\text{HO}(\text{R}^{11}\text{O})$ 、 R^{11} (ただし、 R^{11}O は炭素原子数2~4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 r はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1から100の整数を表わし、 R^{11} は水素または炭素原子数1~22、好ましくは1~15のアルキル基を表わす。)で表わされるアルコールとのモノエステルあるいはジエステル類；

(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリル

アミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類およびそれらの一価金属塩、二価金属塩、アルモニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素原子数1~18、好ましくは1~15の脂肪族アルコールあるいはベンジルアルコール等のフェニル基含有アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0064】このようにして得られた本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤では、良好なセメント分散性能及びスランプ保持性能を発揮することができる。

【0065】また、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤には、上記に規定する重合体成分の他に、従来公知のナフタレン系セメント分散剤、アミノスルホン酸系セメント分散剤、ポリカルボン酸系セメント分散剤およびリグニン系セメント分散剤よりなる群から選ばれた少なくとも1種のセメント分散剤を配合してもよい。すなわち、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤では、当該セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体単独で使用しても良いし、必要に応じて、さらに付加価値を持たせるべく、上記および下記に示す各種成分を配合することができるものであり、これらの配合組成については、目的とする付加的機能の有無により大きく異なるものであり、当該セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体成分を100重量%（全量）ないし主成分とするものから、当該セメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体成分を高付加価値成分として、従来のセメント分散剤に適量加える態様まで様々であり、一義的に規定することはできない。しかしながら、セメント分散剤における本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の配合量は、全成分に対して、通常、5~100重量%、好ましくは50~100重量%である。

【0066】また、本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤には、従来公知のセメント分散剤の他に、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を配合することができる。

【0067】このようにして得られる本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤は、少なくともセメントおよび水よりなるセメント組成物に配合することによりセメントの分散を促進する。

【0068】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤は、ポルトラ

ンドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、あるいは、石膏などのセメント以外の水硬材料などに用いることができる。

【0069】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤は、上記に記載の作用効果を奏するため、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮する。たとえば水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.001~5%、好ましくは0.01~1%となる比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。この添加により高減水率の達成、スランブロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果もたらされる。添加量が0.001%未満では性能的に不十分であり、逆に5%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0070】本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を主成分とするセメント分散剤は、特定の重量平均分子量を有し、かつ重量平均分子量からピークトップ分子量を差し引いた値が特定の値を有する重合体を主成分とするセメント分散剤であることが望ましい。この際、本発明によるポリカルボン酸系共重合体の重量平均分子量は、所期の用途に応じて適宜最適な範囲に決定されるものであり、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で500~500000、特に5000~300000の範囲とすることが好ましい。また、重合体の重量平均分子量からピークトップ分子量を差し引いた値は、0~8000であることが必要であり、好ましくは0~7000である。重量平均分子量が500未満では、セメント分散剤の減水性能が低下するために好ましくない。一方、500000を超える分子量では、セメント分散剤の減水性能、スランブロス防止能が低下するために好ましくない。また、重量平均分子量からピークトップ分子量を差し引いた値が8000を超える場合には、得られたセメント分散剤のスランプ保持性能が低下するために好ましくない。

【0071】また、本発明の他のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法は、 p 及び q が下記式 $40 \leq [(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$ を満足する条件下で、前記式(1)で示されるポリアルキレングリコール p 重量部と前記(メタ)アクリル酸 q 重量部とを上記本発明のセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸系単量体の製造方法によりエステル化反応して得られた反応混合物を共重合することを特徴とするものである。

【0072】本発明の他のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法において、ポリアルキレングリコール及び（メタ）アクリル酸の使用量に関する定義

を除くと、ポリアルキレングリコール、(メタ)アクリル酸やエステル化反応など、上記本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法において同様に使われている用語に関しては同様の意味を有する。

【0073】上記本発明の他のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法においては、(メタ)アクリル酸をポリアルキレングリコールに比べて過剰に存在させてエステル化反応を行なって得られたアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体は、(メタ)アクリル酸を含む混合物の形態で存在するので、この混合物を単離せずにそのままあるいは必要により(メタ)アクリル酸(塩)単量体やこれらの単量体と共重合可能な単量体を加えて、好ましくは混合物を単離せずにそのまま共重合反応に供することにより、ポリカルボン酸系共重合体が製造できるということの特徴とするものである。すなわち、本発明の他のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法では、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸を単離するという工程を省略することができるため、量産に適しており、産業上の観点から好ましい。

【0074】上記本発明の他のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法において、ポリアルキレングリコールの使用量であるp重量部と(メタ)アクリル酸の使用量であるq重量部は、下記式：

$$40 \leq [(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$$

(ただし、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数を表わし、1~300の数であり、式(1) $R^1O(R^2O)_nH$ のnと同じ値を持つものである。)の関係を満たすことを必須とする。本明細書においては、式：

$[(p/n^{1/2})/q] \times 100$ の値を「K値」とも称し、K値は、カルボン酸の重量当たりのポリアルキレングリコール鎖の平均数を表わす尺度である。本発明において、K値は、好ましくは42~190 ($42 \leq K \leq 190$)、より好ましくは45~160 ($45 \leq K \leq 160$)である。この際、K値が40未満であると、得られるセメント分散剤のセメント分散性能が十分でない。逆に、K値が200を超えると、得られるセメント分散剤のセメント分散性能がやはり低下する上、エステル化反応時間が著しく増大し、生産性が大幅に低下するので好ましくない。

【0075】

【実施例】本発明のセメント分散剤用の原料単量体の製造方法および当該単量体を用いてなるセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法を、実施例により具体的に説明する。

【0076】実施例1

温度計、攪拌機、生成水分離器及び環流冷却管を備えたガラス製反応容器(内容：2リットル)に、メトキシポリ(n=10)エチレングリコール472g、メタクリル酸277g、酸触媒としての硫酸7.5g (=0.2

04ミリ当量/g)、重合禁止剤としてのフェノチアジン0.15g及び脱水溶剤としてのトルエン321gを仕込み、125℃でエステル化反応を行った。7時間でエステル化率が99%に達したのを確認した後、水酸化ナトリウム水溶液で硫酸を中和し、調整水を加えて、40%の本発明のエステル化物水溶液(1)を得た。

【0077】比較例1

温度計、攪拌機、蒸留用冷却管及び空気導入管を備えたガラス製反応容器(内容：2リットル)に、メトキシポリ(n=10)エチレングリコール472g、メタクリル酸277g、酸触媒としての硫酸7.5g (=0.204ミリ当量/g)及び重合禁止剤としてのフェノチアジン0.15gを仕込み、125℃でエステル化反応を行った。エステル化反応中に生成した水は、空気を反応液に導入することによって系外に追い出した。6時間でエステル化率が99%に達したのを確認した後、水酸化ナトリウム水溶液で硫酸を中和し、調整水を加えて、40%の比較用エステル化物水溶液(1)を得た。

【0078】実施例2

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び環流冷却管を備えたガラス製反応容器(内容：0.5リットル)に、水96.75gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。次に、実施例1で得られたエステル化物水溶液(1)100g及び20%過硫酸アンモニウム水溶液3.25gを、それぞれ、2時間及び3時間かけて滴下し、さらに1時間引き続いて反応温度を95℃に維持して重合反応を完結させ、本発明の重合体水溶液(1)を得た。得られた重合体水溶液(1)について、それぞれ、固形分及び粘度を、乾燥重量法(130℃×1時間)およびB型粘度計(25℃)によって測定したところ、重合体水溶液(1)の固形分及び粘度は、それぞれ、21%及び14cpsであった。さらに、この得られた重合体水溶液(1)を15%水酸化ナトリウム水溶液でpH7になるまで中和し、重合体(1)を得、これを下記実施例3の試験に供した。

【0079】比較例2

比較例1で得られた比較用エステル化物水溶液(1)を使用する以外は、実施例2と同様にして、重合反応を完結させ、比較用重合体水溶液(1)を得た。得られた比較用重合体水溶液(1)の固形分及び粘度を、実施例2と同様にして測定したところ、それぞれ、22%及び26cpsであった。さらに、この得られた比較用重合体水溶液(1)を使用する以外は、実施例2と同様にして、比較用重合体(1)を得、これを下記比較例3の試験に供した。

【0080】実施例3および比較例3：モルタル試験
実施例2及び比較例2で得られた本発明の重合体(1)及び比較用重合体(1)について、以下のようにしてモルタルのフロー値を測定した。

【0081】モルタルは、普通ポルトランドセメント（住友セメント株式会社製）260部、豊浦産標準砂520部、及び実施例2または比較例2で得られた本発明の重合体（1）及び比較用重合体（1）0.26部を含む水143部をモルタルミキサーで混練して、モルタルを調製した。次に、得られたモルタルを、フローテーブルの中央に正しく置かれたフローコーン（JIS R 5201）に二層に詰め、各層を突き棒でその先が層の1/2まで入るようにして全面を15回突き、最後に不足分を補い、表面を均一にした。さらに、このフローコーンを真上に取り去り、15秒間に15回の割合で、フローテーブルに上下の落下運動を与え、その場合のモルタルの広がり径の最大径と、それに直角の径との平均数をmm単位で測った数値をもってフロー値とした。

【0082】その結果、実施例2及び比較例2で得られた本発明の重合体（1）及び比較用重合体（1）のフロー値は、それぞれ、230mm及び210mmであった。これから、脱水溶剤を用いてエステル化反応を行って得られた単量体を重合することにより製造された重合体は、脱水溶剤を使用しない場合に比べて、有意にフロー値が高いことが示された。

【0083】実施例4

温度計、攪拌機、生成水分離器及び還流冷却管を備えたガラス製反応容器に、メトキシポリ（ $n=25$ ）エチレングリコール18,000g、メタクリル酸3,540g、酸触媒としてのバトールエンスルホン酸水和物240g（ $=0.065$ ミリ当量/g）、重合禁止剤としてのフェノチアジン5g及び脱水溶剤としてのシクロヘキサン1,080gを仕込み、反応温度115℃でエステル化反応を行った。約30時間でエステル化率が99%に達したのを確認した後、49%水酸化ナトリウム水溶液123g及び水4,970gを添加して、バトールエンスルホン酸水和物を中和し、ハイドロキノン8gを加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンを留去した後、調整水を添加して80%の本発明のエステル化物水溶液（2）を得た。

【0084】実施例5

約7時間のエステル化反応でエステル化率が69%に達したのを確認した以外は、実施例4と同様にして、本発明のエステル化物水溶液（3）を得た。

【0085】実施例6

約5時間のエステル化反応でエステル化率が55%に達したのを確認した以外は、実施例4と同様にして、本発明のエステル化物水溶液（4）を得た。

【0086】比較例4

温度計、攪拌機、生成水分離器及び還流冷却管を備えたガラス製反応容器（内容：3リットル）に、メトキシポリ（ $n=10$ ）エチレングリコール1657.8g、メタクリル酸805.5g、酸触媒として硫酸49.3g（ $=0.408$ ミリ当量/g）、重合禁止剤としてフェ

ノチアジン0.49g、脱水溶剤としてシクロヘキサン73.9gを仕込み、125℃でエステル化反応を行った。約25時間でエステル化率が98%に達したのを確認した後、49%水酸化ナトリウム水溶液130.0g及び水3470gを添加して硫酸を中和し、ハイドロキノン0.8gをさらに加えて昇温し、シクロヘキサンを水との共沸で留去した。シクロヘキサンを留去した後、調整水を添加して、40%の比較用エステル化物水溶液（2）を得た。

【0087】比較例5

酸触媒としての硫酸の代わりに、バトールエンスルホン酸218.2g（ $=0.515$ ミリ当量/g）を使用した以外は、比較例4と同様の操作を行ない、40%の比較用エステル化物水溶液（3）を得た。

【0088】実施例7

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水8,270gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、実施例4で得られたエステル化物水溶液（2）13,200g及び連鎖移動剤としての14%メルカプトプロピオン酸水溶液697gを均一に混合した単量体混合物水溶液を4時間かけて、さらに11%過硫酸アンモニウム水溶液1,125gを5時間かけてそれぞれ滴下した。その後、さらに1時間、80℃に温度を維持して、重合反応を行い、完結させた。続いて、反応溶液を49%水酸化ナトリウム水溶液980gで中和して、重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリエチレングリコール換算；以下、同様とする）20,000の本発明の重合体水溶液（2）を得た。

【0089】実施例8

実施例5で得られたエステル化物水溶液（3）を使用する以外は、実施例7の操作を繰り返して、重量平均分子量23,000の本発明の重合体水溶液（3）を得た。

【0090】実施例9

実施例6で得られたエステル化物水溶液（4）を使用する以外は、実施例7の操作を繰り返して、重量平均分子量24,000の本発明の重合体水溶液（4）を得た。

【0091】比較例6

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水120gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。次に、比較例4で得られた比較用エステル化物水溶液（2）150gと1.5%過硫酸アンモニウム水溶液24gをそれぞれ4時間で滴下し、滴下終了後、さらに1.5%過硫酸アンモニウム6gを1時間で滴下した。その後、1時間引き続いて95℃に温度を維持して重合反応を完結させた。続いて、反応溶液を30%水酸化ナトリウム水溶液17gで中和して、重量平均分子量35,700の比較用重合体水溶液（2）を得

た。

【0092】比較例7

比較例5で得られた比較用エステル化物水溶液(3)を用いる以外は比較例6と同様の操作を行い、重量平均分子量32,200の比較用重合体水溶液(3)を得た。

【0093】実施例10～12、比較例8、9

実施例4～6で得られたエステル化物水溶液(2)～ *

<ジエステルの測定条件>

解析装置	ウォーターズ(Waters)製 ミレニウム(Millennium) クロマトグラフィーマネージャー
検出器	ウォーターズ(Waters)製、410 RI検出器
使用カラム	GLサイエンス製、イナートシルODS-2 3本
カラム温度	40℃
溶離液	水8946g、アセトニトリル6000g、および酢酸54gを混合して、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH4.0に調整することによって、調製した。
流速	0.6ml/分

* (4) および比較例4、5で得られた比較用エステル化物水溶液(2)、(3)中に含まれるジエステル含量(重量%)を、下記表2に示される測定条件で、液体クロマトグラフィーによって定量した。

【0094】

【表2】

【0095】結果を下記表3に示す。

※【表3】

【0096】

※20

	エステル化物水溶液	酸触媒	酸触媒の使用量 (ミリ当量/g)	ジエステル含量 (重量%)
実施例10	エステル化物水溶液(2)	パラトルエンスルホン酸水和物	0.065	0.2
実施例11	エステル化物水溶液(3)	パラトルエンスルホン酸水和物	0.065	0.1
実施例12	エステル化物水溶液(4)	パラトルエンスルホン酸水和物	0.065	0.2
比較例8	比較用エステル化物水溶液(2)	硫酸	0.408	12.0
比較例9	比較用エステル化物水溶液(3)	パラトルエンスルホン酸水和物	0.515	14.6

【0097】表3に示される結果から、酸触媒の使用量が0.4ミリ当量/gを超えると、製造されるアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸中にジエステルが副生成物として多量に形成されることが示される。

【0098】実施例13および比較例10、11：コンクリート試験

以下の実験を行うことにより、実施例7で得られた本発明の重合体水溶液(2)、比較例6、7でそれぞれ得られた比較用重合体水溶液(2)、(3)について、スランプ値を測定した。

【0099】セメントとして普通ポルトランドセメント(秩父小野田セメント株式会社製：比重3.16)、細骨材として大井川水系産陸砂(比重2.62、FM2、

71)、粗骨材として青梅産硬質砂岩碎石(比重2.64、MS20mm)を使用して、日本工業規格(JIS A 1101)に準拠して、スランプ値を測定した。

【0100】本実施例におけるコンクリートの配合条件は、単位セメント量320kg/m³、単位水量165kg/m³、水/セメント比51%および細骨材率47%であった。また、セメント100重量部に対する実施例7で得られた本発明の重合体水溶液(2)ならびに比較例6、7でそれぞれ得られた比較用重合体水溶液(2)、(3)の固形分での添加量はすべて、0.15重量部とした。

【0101】結果を下記表4に示す。

【0102】

【表4】

	配合されたセメント分散剤 [使用された酸触媒：使用量（ミリ当量/g）]	添加量 （重量部）	スランブ値（cm）	
			直後	60分後
実施例13	実施例7で得られた本発明の重合体水溶液（2） [パラトルエンスルホン酸水和物：0.065]	0.15	18.0	16.0
比較例10	比較例6で得られた比較用重合体水溶液（2） [硫酸：0.408]	0.15	14.0	9.0
比較例11	比較例7で得られた比較用重合体水溶液（3） [パラトルエンスルホン酸：0.515]	0.15	12.0	8.0

【0103】表3及び表4の結果を合わせることにより、0.065ミリ当量/gの酸触媒の存在下でエステル化反応を行うことにより得られた実施例4のエステル化物水溶液（2）から調製された実施例7の重合体水溶液（2）は、0.408及び0.515ミリ当量/gの酸触媒の存在下でエステル化反応を行うことにより得られた比較例4、5の比較用エステル化物水溶液（2）、（3）から調製された比較例6、7の比較用重合体水溶液（2）、（3）に比べて、スランブ保持性能が有意に高いことが分かる。

【0104】また、これから、実施例4で得られたエステル化物水溶液（2）を重合する（実施例7）ことにより得られるセメント分散剤は、よりジエステル含量の多い比較例4及び5で得られた比較用エステル化物水溶液（2）及び（3）を重合する（比較例6及び7）ことにより得られる比較セメント分散剤に比べて、スランブ性*

*能が高いので、ジエステル含量が増加すると、重合時に異常な高分子量化が起こり、その結果、得られるセメント分散剤のスランブ性能が大きく低下するのではないかと考察される。

【0105】実施例14～16：コンクリート試験
実施例7～9で得られた本発明の重合体水溶液（2）～（4）について、上記実施例13と同様の実験を行うことにより、スランブ値を測定した。なお、本実施例では、セメント100重量部に対する実施例7～9で得られた本発明の重合体水溶液（2）～（4）の固形分での添加量は、それぞれ、0.12重量部、0.16重量部及び0.21重量部とした。

【0106】結果を下記表5に示す。

【0107】

【表5】

	配合された重合体水溶液 [使用されたエステル化物水溶液：エステル化率]	添加量 （重量部）	スランブ値 （cm）
実施例14	実施例7の重合体水溶液（2） [実施例4のエステル化物水溶液（2）：99%]	0.12	20.0
実施例15	実施例8の重合体水溶液（3） [実施例5のエステル化物水溶液（3）：69%]	0.16	19.5
実施例16	実施例9の重合体水溶液（4） [実施例6のエステル化物水溶液（4）：55%]	0.21	20.0

【0108】表5の結果から、実施例7で得られた本発明の重合体水溶液（2）を0.12重量部、実施例8で得られた本発明の重合体水溶液（3）を0.16重量部、および実施例9で得られた本発明の重合体水溶液（4）を0.21重量部を、それぞれ、セメントに配合すると、ほぼ同等のスランブ値が得られる、すなわち、エステル化率が70%未満であるエステル化物水溶液（実施例15、16）を用いた場合には、エステル化率が70%以上であるエステル化物水溶液（実施例14）を用いた場合に比べて、同等のスランブ値を得るために必要とされる重合体の配合量が過大となることが示される。したがって、70%未満のエステル化率でのエステ

ル化反応により得られるエステル化物水溶液を原料として使用したセメント分散剤のセメント分散性能は、エステル化率が70%以上である場合に比べて低くなってしまうことが示唆され、ゆえに、エステル化反応におけるエステル化率が70%以上であることが好ましいことが分かった。

【0109】実施例17

温度計、攪拌機、生成水分離器及び環流冷却管を備えたジャケット付きガラス製反応容器（内容：30リットル、ジャケット温度130℃）に、メトキシポリ（n=25）エチレングリコール16,500g、メタクリル酸4,740g、エステル化触媒としてのパラトルエン

スルホン酸水和物425g (=0.116ミリ当量/g)、重合禁止剤としてのフェノチアジン5g及び脱水溶剤としてのシクロヘキサン1,060gを仕込み、110℃の反応温度でエステル化反応を行った。14時間でエステル化率が100%に達したのを確認した後、水酸化ナトリウム水溶液でパラトルエンスルホン酸水和物を中和し、調整水を加えて、80%のエステル化物水溶液(17)を得た。このようにして得られたエステル化物水溶液(17)中に含まれるジエステル含量(重量%)を、上記表2に示される測定条件で、液体クロマト

【0110】実施例18

反応温度を120℃とし、反応時間を20時間とした以外は、実施例17と同様にして、80%のエステル化物水溶液(18)を得た。このようにして得られたエステル化物水溶液(18)中に含まれるジエステル含量を、実施例17と同様にして測定したところ、0.18重量%であった。

【0111】実施例19

実施例17において、パラトルエンスルホン酸水和物の*

*代わりにメタンスルホン酸425g (=0.208ミリ当量/g)をエステル化触媒として使用し、反応温度を120℃とし、反応時間を20時間とした以外は、実施例17と同様にして、80%のエステル化物水溶液(19)を得た。このようにして得られたエステル化物水溶液(19)中に含まれるジエステル含量を、実施例17と同様にして測定したところ、0.37重量%であった。

【0112】比較例8

10 実施例17において、パラトルエンスルホン酸水和物の代わりに硫酸425g (=0.408ミリ当量/g)をエステル化触媒として使用し、反応温度を110℃とし、反応時間を15時間とした以外は、実施例17と同様にして、80%の比較用エステル化物水溶液(8)を得た。このようにして得られた比較用エステル化物水溶液(8)中に含まれるジエステル含量を、実施例17と同様にして測定したところ、0.67重量%であった。

【0113】実施例17～19および比較例8の結果を以下の表6に要約する。

20 【0114】

【表6】

	エステル化触媒		反応条件		エステル化率 (%)	ジエステル含量 (%)
	種類	使用量 (ミリ当量/g)	温度 (℃)	時間 (時間)		
実施例17	パラトルエンスルホン酸水和物	0.116	110	14	100	0.08
実施例18	パラトルエンスルホン酸水和物	0.116	120	20	100	0.18
実施例19	メタンスルホン酸	0.208	120	20	100	0.37
比較例8	硫酸	0.408	110	15	100	0.67

【0115】表6に示される結果から、本発明の製造方法において、エステル化触媒としてパラトルエンスルホン酸水和物を使用することにより、製造される単量体におけるジエステル含量は、メタンスルホン酸や硫酸をエステル化触媒として使用する際に比べて有意に低いことが分かる。なお、この際、メタンスルホン酸や硫酸はエステル化反応中に原料としてのメトキシポリ(n=2

【0116】実施例20

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水100gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、実施例17で得られたエステル化物水溶液(17)169gと3-メルカプトプロピオン酸1.13gとを混合したモノマー水溶液ならびに5.2%過硫酸アンモニウム水溶液24gを4時間かけ

て反応容器内に滴下した。滴下終了後、5.2%過硫酸アンモニウム水溶液6gをさらに1時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて、80℃に温度を維持して、重合反応を行い、完結させ、反応溶液を30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7になるまで中和して、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリエチレングリコール換算;以下、同様とする)19,000の本発明の重合体水溶液(20)を得た。

【0117】実施例21

実施例17で得られたエステル化物水溶液(17)の代わりに実施例18で得られたエステル化物水溶液(18)を使用しかつ3-メルカプトプロピオン酸の量を1.2gとした以外は、実施例3と同様の操作を繰り返すことによって、重量平均分子量20,000の本発明の重合体水溶液(21)を得た。

【0118】実施例22

50 実施例17で得られたエステル化物水溶液(17)の代

わりに実施例19で得られたエステル化物水溶液(19)を使用しかつ3-メルカプトプロピオン酸の量を1.32gとした以外は、実施例20と同様の操作を繰り返すことによって、重量平均分子量23,000の重合体水溶液(22)を得た。

【0119】比較例9

実施例17で得られたエステル化物水溶液(17)の代わりに比較例8で得られた比較用エステル化物水溶液(8)を使用しかつ3-メルカプトプロピオン酸の量を1.41gとした以外は、実施例20と同様の操作を繰り返すことによって、重量平均分子量24,000の比較用重合体水溶液(9)を得た。

【0120】実施例23～25および比較例10

実施例20～22で得られた本発明の重合体水溶液(20)～(22)及び比較例9で得られた比較用重合体水溶液(9)について、以下の実験を行い、そのスランプ*

*保持能を評価した。

【0121】セメントとして普通ポルトランドセメント(秩父小野田セメント株式会社製：比重3.16)、細骨材として大井川水系産陸砂(比重2.62、FM2.71)、粗骨材として青梅産硬質砂岩碎石(比重2.64、MS20mm)を使用して、日本工業規格(JIS A 1101)に準拠して、スランプ値を測定した。

【0122】本実施例並びに比較例におけるコンクリートの配合条件は、単位セメント量320kg/m³、単位水量165kg/m³、水/セメント比51%および細骨材率47%であった。また、セメント100重量部に対する各重合体の固形分での添加量は、すべて0.18重量%とした。

【0123】結果を下記表7に示す。

【0124】

【表7】

	使用された重合体水溶液 [使用された酸触媒：添加量(ミリ当量/g)]	スランプ値(cm)		スランプ値の差 (cm)
		直後	60分後	
実施例23	実施例20の重合体水溶液(20) [パラトルエンスルホン酸水和物：0.116]	18.0	14.0	-4.0
実施例24	実施例21の重合体水溶液(21) [パラトルエンスルホン酸水和物：0.116]	18.0	14.0	-4.0
実施例25	実施例22の重合体水溶液(22) [メタンスルホン酸：0.208]	17.5	12.5	-5.0
比較例10	比較例9の比較用重合体水溶液(9) [硫酸：0.408]	17.5	11.5	-6.0

【0125】表7に示される結果から、エステル化触媒としてパラトルエンスルホン酸水和物を用いて得られたエステル化物水溶液(17)及び(18)から得られた本発明による重合体水溶液(20)及び(21)は、メタンスルホン酸及び硫酸をエステル化触媒として用いて得られた本発明によるエステル化物水溶液(19)および比較用エステル化物水溶液(8)から得られた本発明による重合体水溶液(22)および比較用重合体水溶液(9)に比べて、スランプ保持性能に優れていることが分かる。

【0126】また、表6及び表7の結果を合わせることにより、実施例17及び18で得られたジエステル含量の少ないエステル化物水溶液(17)及び(18)を重合することにより得られる重合体(20)及び(21)は、よりジエステル含量の多い実施例19のエステル化物水溶液(19)及び極めてジエステル含量の多い比較例8の比較用エステル化物水溶液(8)を重合することにより得られる重合体(22)および比較用重合体(9)に比べて、高いスランプ保持性能を発揮することが示される。したがって、重合体のスランプ保持性能は

ジエステル含量と相関を有する、すなわち、ジエステル含量が増加すると、次工程の重合反応でこれが架橋剤として作用して、重合時に異常な高分子量化が起こり、その結果、得られる重合体のスランプ保持性能が大きく低下するのではないかと考察される。

【0127】

【発明の効果】上述したように、(1) 本発明のセメント分散剤用のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体の製造方法は、酸触媒の存在下、脱水溶剤中で式(1)で示されるアルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応を行うことからなりかつ該酸触媒の使用量がアルコキシポリアルキレングリコール及び(メタ)アクリル酸の合計仕込量に対して0.4ミリ当量/g以下であることを特徴とするものである。本発明のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸の製造方法では、セメント分散性能を低下させる副生成物としてのジエステル含量を極めて少なくできるという極めて有用、かつ優れたジエステルの形成抑制効果を奏するものである。その結果、これを基礎とする単量体を含む

単量体成分を重合して得られる重合体を含むセメント分散剤は、高いフロー値を有し、優れたセメント分散能およびスランプ保持能を発揮することができる。

【0128】また、(2) 本発明による上記(1)のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸の製造方法において、エステル化反応におけるエステル化率を70%以上とすることによって、上記(1)の作用効果を奏するのに加えて、さらにアルコキシポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応が効率良く進行するため、アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸を高い収率で、かつ安価に製造することができる。このため、このようなアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸を原料として製造されるセメント分散剤は従来に比べて安価で、かつ少量で同等のスランプ値を達成することができる。

【0129】さらに、(3) 本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法は、上記(1)または(2)による製造方法によってアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)を得、該アルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸系単量体(a)5~98重量%、式(2)で示される(メタ)アクリル酸系単量体(b)95~2重量%、およびこれらの単量体と共重合可能な他の単量体(c)0~50重量%(但し、(a)、(b)および(c)の合計は100重量%)を共重合することを特徴とするものである。本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法では、重合過

程でセメント分散性能を低下させる副生成物としてのジエステル含量が、極めて少ないので、このジエステルが重合反応で架橋剤として作用し、セメント分散性能やスランプ保持性能の乏しい高分子量架橋ポリマーを生成させるのを有効かつ効果的に抑制することができる。そのため得られたセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を含むセメント分散剤は、高いフロー値を有し、優れたセメント分散能およびスランプ保持能を発揮することができる。

【0130】さらに、(4) 本発明のセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法は、p及びqが下記式

$$40 \leq [(p/n^{1/2})/q] \times 100 \leq 200$$

を満足する条件下で、前記式(1)で示されるポリアルキレングリコールp重量部と前記(メタ)アクリル酸q重量部とを請求項1または2に記載の方法によりエステル化反応して得られた反応混合物を共重合することを特徴とするものである。かかるセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体の製造方法では、上記(3)に記載の作用効果を奏するほか、得られた反応混合物を単離せずに、そのまま共重合に供することができるため、エステル化反応~重合反応までの一連の反応操作を同じ反応釜で連続的に製造できるため、製造に要する時間が著しく短縮でき、かつ生産設備もコンパクトでよく、生産性が極めて大幅に向上できるほか、余分の単離操作などに伴う歩留まりの低下を抑えることもできるので、極めて高い収率で、かつ安価にセメント分散剤用ポリカルボン酸系共重合体を製造することができるものである。